

Title	Studies on a Series of Transition Metal Complexes Derived from Alkyne-containing Bisphosphine Ligands( Abstract_要旨 )
Author(s)	Sasakura, Kohei
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2020-07-27
URL	<a href="https://doi.org/10.14989/doctor.k22702">https://doi.org/10.14989/doctor.k22702</a>
Right	学位規則第9条第2項により要約公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

京都大学	博士（工学）	氏名	笹倉 康平
論文題目	Studies on a Series of Transition Metal Complexes Derived from Alkyne-containing Bisphosphine Ligands (アルキン含有ビスホスフィン配位子より得られる遷移金属錯体に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、アルキン含有ビスホスフィン配位子と後周期遷移金属との錯形成反応に伴う配位子骨格の変形により得られる有機金属錯体の反応性及び形成機構に関する研究結果をまとめたものであり、序章と本論 5 章からなっている。</p> <p>序論では、配位子と遷移金属との錯形成反応において、配位子骨格内の反応点を起点とした変形により複雑な配位環境を有する有機金属錯体を合成した反応例について述べられている。特に、多彩な反応を実現できる不飽和結合を反応点として利用した錯形成反応に焦点を当て、古典的な手法と近年の発展について概説しており、より複雑な構造を有する有機金属錯体の合成を実現するために、より有用な反応点の利用や錯形成機構に関する深い理解が必要であることを提起している。</p> <p>第 1 章では、イリジウム前駆体とアルキン含有配位子との錯形成反応により、アルキン部位での二量化を伴って金属-金属結合を有する 1,3-ブタジエン-1,4-ジイルイリジウム二核錯体が得られることを明らかにしており、その構造や種々の単原子カチオンとの反応に関する知見が述べられている。X 線結晶構造解析により、用いる単原子カチオンの種類に応じて金属-金属間の結合距離が変化することを新たに見出し、その結合距離が適用するカチオンの種類と密接に関連していることを DFT 計算により明らかにしている。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で述べたアルキン含有配位子とイリジウムおよびロジウムとの錯形成反応を比較し、用いる金属の種類によって 1,3-ブタジエン-1,4-ジイルイリジウム二核錯体とシクロブタジエンロジウム二核錯体が生成する根拠を示すとともに、錯体の生成機構を明らかにしている。それぞれの錯体の生成においては、いずれもアルキン部位が金属中心に配位したピンサー型単核錯体から共通のアルキン架橋二核錯体を經由してメタラサイクル化が進行しており、NMR を用いた反応追跡や NOE 測定により、その鍵中間体の観測と同定に成功している。また、DFT 計算を用いて各反応経路の中間体における電子数の変化をそれぞれ見積もることにより、二つの錯体に至る反応形式の差異を明らかにし、用いる金属原子の d 軌道のエネルギー準位に応じて、異なる環化様式で錯体が生成することが示されている。</p> <p>第 3 章では、支持配位子までのリンカーを伸長したアルキン含有ビスホスフィン</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	笹倉 康平
<p>配位子とロジウム，イリジウムとの錯形成反応に関して述べられている．第 1 章や第 2 章で述べたこととは対照的に，いずれの金属を用いた場合にも 1,3-ブタジエン-1,4-ジイル二核錯体が生成することを見出し，その反応性や生成機構について調査している．新たに得られた 1,3-ブタジエン-1,4-ジイルイリジウム二核錯体は，第 1 章で述べたイリジウム二核錯体と比較して，その立体配座が異なっていることを X 線結晶構造解析により示し，そのトランス効果の差異によりクロリド配位子の置換活性が大きく向上していることを明らかにしている．また，立体配座の差異は金属-金属間相互作用の大きさにも影響しており，第 1 章で述べた金属カチオン種との反応では，三核錯体が生成しないことを明らかにしている．錯体生成機構については，第 2 章で述べたこととは対照的に，アルキンが配位した単核錯体を經由しないことを明らかにしている．さらに，一酸化炭素や末端アルキンとの反応を調査し，得られる錯体の X 線結晶構造解析にも成功している．</p> <p>第 4 章では，アルキン含有ビスホスフィン配位子と白金前駆体との錯形成反応について述べられている．ホスフィン配位子上の燐原子のアルキン部位への求核攻撃により，双性イオン型白金錯体が生成することを見出し，分子軌道計算により負電荷が白金上に局在化し，正電荷が配位子骨格へ広がっていることを明らかにしている．この特異な電荷分布によって，白金原子上における求核性が向上し，ハロゲン化アルキルとの酸化的付加反応が他の二価白金錯体よりも促進されることを化学量論反応を用いて速度論的な見地から明らかにするとともに，中間体白金四価錯体上のハロゲン配位子が解離しやすくなることで，通常の白金錯体では困難な Pt(II) と Pt(IV) 間のレドックスにより進行するクロスカップリング反応を見出している．</p> <p>第 5 章では，第 4 章で述べた二価の白金とアイソローバルなカチオン性第 9 族金属錯体とアルキン含有ビスホスフィン配位子との錯形成反応について述べられており，中性のロジウムやイリジウム前駆体を用いた場合とは異なる構造のメタラサイクルが生成することが示されている．ロジウムを用いた場合には，二価の白金錯体の場合と同様にホスホインドリウム型の錯体が得られる一方で，イリジウムを用いた場合には五配位中間体を経ることにより，ピリジンやシクロオクタジエンなどの外部反応剤との反応を経て，複雑なメタラサイクルが得られることを明らかにしている．得られた錯体の構造や反応性についても言及しており，触媒反応への応用の可能性を示している．</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、配位子骨格の変形を生かした複雑な配位環境を有する有機金属錯体の合成法の開発を目標に、アルキン含有ビスホスフィン配位子を用いた錯形成反応により得られる遷移金属錯体の反応性とその生成機構についてまとめられたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. アルキン含有ビスホスフィン配位子とイリジウム(I)錯体との錯形成反応により、二量化を伴って得られる 1,3-ブタジエン-1,4-ジイル二核錯体を単離し、その金属-金属結合における反応性を明らかにした。
2. アルキン含有ビスホスフィン配位子とイリジウム、ロジウムとの錯形成反応について、得られる二種類の二核錯体の生成機構を論じ、金属による鍵中間体の構造の差異について理論的な検証を行った。
3. 支持配位子までのリンカーを伸長したアルキン含有ビスホスフィン配位子を新たに設計、合成し、1,3-ブタジエン-1,4-ジイル二核錯体の配位子置換活性がそのトランス効果により影響されることを明らかにした。
4. アルキン含有ビスホスフィン配位子と白金との錯形成により、双性イオン型白金錯体が見出され、白金原子上に局在化した負電荷によって酸化的付加の反応速度が向上することを明らかにした。
5. アルキン含有ビスホスフィン配位子とカチオン性第 9 族金属錯体との錯形成反応では、中間体でとりうる配位数の違いに起因して様々な種類のメタラサイクルが生成することを明らかにした。

以上要するに、本論文は、アルキン含有ビスホスフィン配位子を用いた錯形成反応で得られる遷移金属錯体の反応性および生成機構に関する研究結果をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 5 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の前文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。